

hh)

**PHthalOCYANINE COMPOSITION, ITS PRODUCTION, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING THE SAME****Publication number:** JP8041373**Publication date:** 1996-02-13**Inventor:** ITAGAKI MIKIO; HAYASHIDA SHIGERU; NODA YOSHIAKI; KONO ATSUSHI**Applicant:** HITACHI CHEMICAL CO LTD**Classification:****- international:** **C09B67/20; C09B67/50; G03G5/06; C09B67/00; G03G5/06;** (IPC1-7): C09B67/50; C09B67/20; G03G5/06**- european:****Appplication number:** JP19940174095 19940726**Priority number(s):** JP19940174095 19940726**Report a data error here****Abstract of JP8041373**

**PURPOSE:**To provide a method for producing a phthalocyanine compsn. excellent in characteristics such as chargeability, dark attenuation, and sensitivity in the initial state and after repeated use and to provide an electrophotographic photoreceptor. **CONSTITUTION:**This phthalocyanine compsn. contg. titanylphthalocyanine and having the main diffraction peaks at Bragg angles (2theta+ or -02 deg.) of 9.3 deg., 13.1 deg., 15.0 deg., and 26.2 deg. in the X-ray diffraction spectrum of CuKalpha. A phthalocyanine mixture contg. titanylphthalocyanine and a metal halide phthalocyanine having a trivalent central metal is subjected to an acid paste treatment with sulfuric acid in a wt. ratio of the acid to the mixture of 40 or lower and then treated with an org. solvent, thus giving a phthalocyanine compsn. contg. titanylphthalocyanine and having the main diffraction peaks at Bragg angles (2theta+ or -02 deg.) of 9.3 deg., 13.1 deg., 15.0 deg., and 26.2 deg. in the X-ray diffraction spectrum of CuKalpha.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**This Page Blank (uspto)**

hh)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41373

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/50	Z			
67/20	G			
G 0 3 G 5/06	3 7 1			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

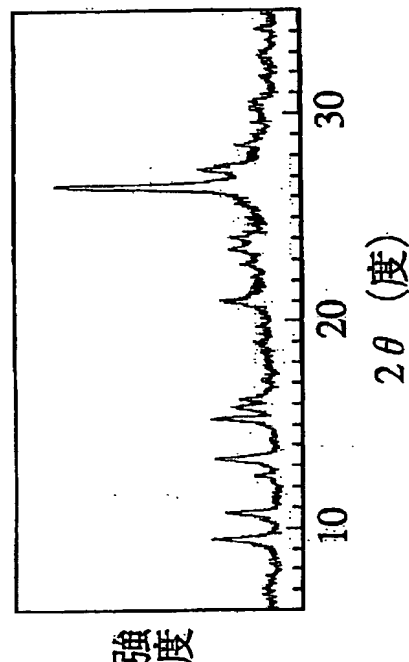
(21) 出願番号	特願平6-174095	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月26日	(72) 発明者	板垣 幹男 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72) 発明者	林田 茂 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72) 発明者	野田 慶明 千葉県市川市新田2丁目1番11号
		(72) 発明者	河野 敦 千葉県千葉市緑区大椎町1188-349
		(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 フタロシアニン組成物、その製造法及びそれを用いた電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 帯電性、暗減衰、感度等の初期及び繰り返し特性に優れたフタロシアニン組成物の製造法及び電子写真感光体を提供する。

【構成】 Cu K  $\alpha$  のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2$  度) の9.3度、13.1度、15.0度及び26.2度に主な回折ピークを有し、チタニルフタロシアニンを含むフタロシアニン組成物、チタニルフタロシアニン及び中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物を、このフタロシアニン混合物に対する硫酸量の重量比を40倍以下としてアシッドペースト処理し、次いで有機溶剤で処理することを特徴とするCu K  $\alpha$  のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2$  度) の9.3度、13.1度、15.0度及び26.2度に主な回折ピークを有し、チタニルフタロシアニンを含むフタロシアニン組成物の製造法及びこの組成物を用いた電子写真感光体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CuK $\alpha$ のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の9.3度、13.1度、15.0度及び26.2度に主な回折ピークを有し、チタニルフタロシアニンを含むフタロシアニン組成物。

【請求項2】 さらに、中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含む請求項1記載のフタロシアニン組成物。

【請求項3】 チタニルフタロシアニン及び中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物を、このフタロシアニン混合物に対する硫酸量の重量比を40倍以下としてアシッドペースト処理し、次いで有機溶剤で処理することを特徴とするCuK $\alpha$ のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の9.3度、13.1度、15.0度及び26.2度に主な回折ピークを有し、チタニルフタロシアニンを含むフタロシアニン組成物の製造法。

【請求項4】 導電性基材上に有機光導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、有機光導電性物質が請求項1又は2記載のフタロシアニン組成物を含むものである電子写真感光体。

【請求項5】 光導電層が電荷発生層及び電荷輸送層を備え、有機光導電性物質が電荷発生層に含まれる請求項4記載の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高い感度を有する新規なフタロシアニン組成物、その製造法及びこれを用いた電子写真感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の電子写真感光体としては、アルミニウム等の導電性基板の上に50 $\mu$ m程度のセレン(Se)膜を真空蒸着法により形成したものがあ

る。しかし、このSe感光体は、波長500nm付近までしか感度を有していない等の問題がある。

【0003】また、導電性基板の上に50 $\mu$ m程度のSe層を形成し、この上に更に数 $\mu$ mのセレン-テルル(Se-Te)合金層を形成した電子写真感光体があるが、この感光体は上記Se-Te合金のTeの含有率が高い程、分光感度が長波長にまで伸びる反面、Teの添加量が増加するにつれて表面電荷の保持特性が不良となり、事実上、電子写真感光体として使用できなくなるという重大な問題がある。

【0004】また、アルミニウム基板の上に1 $\mu$ m程度のクロロシアンブルー又はスクウアリリウム酸誘導体をコーティングして電荷発生層を形成し、この上に絶縁抵抗の高いポリビニルカルバゾール又はピラゾリン誘導体とポリカーボネート樹脂との混合物を10~20 $\mu$ mコーティングして電荷輸送層を形成した所謂複合二層型の

電子写真感光体もあるが、この電子写真感光体は700nm以上の光に対して感度を有していないのが実状である。

【0005】近年、この複合二層型の電子写真感光体において、上記欠点を改善した、即ち、半導体レーザ発振領域800nm前後に感度を有する感光体も多く報告されているが、これらのうち多くのものが電荷発生材料としてフタロシアニン顔料を用い、その膜厚0.5~1 $\mu$ m程度の電荷発生層上にポリビニルカルバゾール、ピラゾリン誘導体又はヒドラゾン誘導体とポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂との絶縁抵抗の高い混合物を10~20 $\mu$ mコーティングして電荷輸送層を形成し複合二層型の感光体を形成している。

【0006】フタロシアニン類は、中心金属の種類により吸収スペクトルや、光導電性が異なるだけでなく、結晶形によってもこれらの物性には差があり、同じ中心金属のフタロシアニンでも、特定の結晶形が電子写真用感光体用に選択されている例がいくつか報告されている。

【0007】例えば、チタニルフタロシアニンには種々の結晶形が存在し、その結晶形の違いによって帯電性、暗減衰、感度等に大きな差があることが報告されている。

【0008】特開平3-27898号公報には、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の7.6度、10.2度、12.6度、13.2度、15.1度、16.2度、17.2度、18.3度、22.5度、24.2度、25.3度及び28.6度に主な回折ピークを有する $\alpha$ 形チタニルフタロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体が開示されており、分光感度は3.2mJ/m<sup>2</sup>とされている。

【0009】また、特開平3-258860号公報には、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)が27.3度に主な回折ピークを有するD型チタニルフタロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体が開示されており、白色光感度は0.14lux $\cdot$ secとされている。特開平4-221961号公報には、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の9.5度及び27.2度に主な回折ピークを有するY型チタニルフタロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体が開示されており、白色光感度は0.37lux $\cdot$ secとされている。特開平4-257867号公報には、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の9.0度、14.2度、23.9度及び27.1度に主な回折ピークを有するI型チタニルフタロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体が開示されており、分光感度は2.1mJ/m<sup>2</sup>とされている。

【0010】ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の9.3度及び26.2度に主な回折ピークを有するものは一般に $\beta$ 形チタニルフタロシアニンと呼ばれ、特開平2-198453号公報には、この $\beta$ 形チタニルフタロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体が開示されており、

分光感度は3.2mJ/m<sup>2</sup>とされている。

【0011】特開平4-372663号公報には、チタニルフトロシアニンとハロゲン化インジウムフトロシアニンの混合結晶を電荷発生材料として用いた感光体が開示されているが、この結晶形はブラッグ角(2θ±0.2度)の9.4度、15.2度、26.4度及び27.4度に主な回折ピークを有し、従来報告されているβ形結晶と類似しているが、26.4度と27.4度のピーク強度が逆転している特徴を持っている。

【0012】このように、一般的にβ形チタニルフトロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体の電子写真特性は感度が低く、印字画像の高解像度化及び印字速度の高速化に対応することができない。

【0013】また、初期の電子写真特性以外にも、繰り返し使用するに従って、表面電位が低下したり、帯電から現像までの時間の間に表面電位が急激に低下、すなわち、暗減衰が増加するという問題がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来の技術の問題点を解消し、高い感度を有するフトロシアニン組成物、その製造法及びこれを用いた印字画像の高解像度化及び印字速度の高速化に対応し、繰り返し特性に優れた電子写真感光体を提供することを目的とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、CuKαのX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2θ±0.2度)の9.3度、13.1度、15.0度及び26.2度に主な回折ピークを有し、チタニルフトロシアニンを含むフトロシアニン組成物に関する。

【0016】また、本発明は、チタニルフトロシアニン及び中心金属が3価のハロゲン化金属フトロシアニンを含むフトロシアニン混合物を、このフトロシアニン混合物に対する硫酸量の重量比を40倍以下としてアシッドペースト処理し、次いで有機溶剤で処理することと特徴とするCuKαのX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2θ±0.2度)の9.3度、13.1度、15.0度及び26.2度に主な回折ピークを有し、チタニルフトロシアニンを含むフトロシアニン組成物の製造法に関する。

【0017】また、本発明は、導電性基材上に有機光導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、有機光導電性物質が上記のフトロシアニン組成物を含むものである電子写真感光体に関する。

【0018】以下、本発明について詳述する。本発明で用いられるチタニルフトロシアニンは、例えば、下記に準じて得ることができる。

【0019】フトロニトリル18.4g(0.144モル)をα-クロロナフタレン120ml中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン4ml(0.0364モル)を

滴下する。滴下後、昇温し攪拌しながら200~220℃で3時間反応させた後、100~130℃で熱濾過して、α-クロロナフタレン、次いでメタノールで洗浄する。140mlのイオン交換水で加水分解(90℃、1時間)を行い、溶液が中性になるまでこの操作を繰り返し、メタノールで洗浄する。次に、100℃のNMPで十分に洗浄し、続いてメタノールで洗浄する。このようにして得られた化合物を60℃で真空加熱乾燥してチタニルフトロシアニンが得られる(収率46%)。

【0020】本発明で用いられる中心金属が3価のハロゲン化金属フトロシアニン化合物において中心金属としての3価の金属は、In、Ga、Al等が挙げられハロゲンとしては、Cl、Br等が挙げられ、また、フトロシアニン環にハロゲン等の置換基を有していてもよい。この化合物は公知の化合物であるが、これらのうち、例えば、モノハロゲン金属フトロシアニン及びモノハロゲン金属ハロゲンフトロシアニンの合成法は、インオーガニックケミストリー〔Inorganic Chemistry 19, 3131 (1980)〕、特開昭59-44054号公報等に記載されている。

【0021】モノハロゲン金属フトロシアニンは、例えば、次のようにして製造することができる。

【0022】フトロニトリル78.2ミリモル及び三ハロゲン化金属15.8ミリモルを二回蒸留し脱酸素したキノリン100ml中に入れ、0.5~3時間加熱還流した後徐冷、続いて0℃まで冷した後ろ過し、結晶をメタノール、トルエン、アセトンの順で洗浄した後、110℃で乾燥する。

【0023】また、モノハロゲン金属ハロゲンフトロシアニンは、次のようにして製造することができる。フトロニトリル156ミリモル及び三ハロゲン化金属37.5ミリモルを混合して300℃で、熔融してから0.5~3時間加熱してモノハロゲン金属ハロゲンフトロシアニンの粗製物を得、これをソックスレー抽出器を用いてα-クロロナフタレンで洗浄する。

【0024】本発明において、チタニルフトロシアニン及び中心金属が3価のハロゲン化金属フトロシアニンを含むフトロシアニン混合物の組成比率は、帯電性、暗減衰、感度等の電子写真特性の点からチタニルフトロシアニンの含有率が、20~95重量%の範囲であることが好ましく、50~90重量%の範囲であることがより好ましく、65~90重量%の範囲が特に好ましく、75~90重量%の範囲であることが最も好ましい。

【0025】フトロシアニン混合物はアシッドペースト法によりアモルファス化される。

【0026】例えば、フトロシアニン混合物1gを一定量の濃硫酸に溶解し室温で攪拌する。フトロシアニン混合物に対する硫酸の重量比は40倍以下、好ましくは10~40倍、より好ましくは20~30倍である。この重量比が10倍より小さいと均一に溶解させることが困

難となり、また、40倍を超えると目的の結晶形が得られない。次に硫酸溶液を氷水で冷却したイオン交換水1リットル中に約1時間、好ましくは40分～50分で滴下し再沈させる。再沈から洗浄まで一定時間放置した後、遠心分離により沈殿物を回収する。放置時間は、好ましくは0～40時間、より好ましくは0～20時間である。その後洗浄水としてのイオン交換水で、洗浄水の洗浄後のpHが2～5でかつ伝導率が5～500 $\mu$ S/cmとなるまで沈殿物を繰り返し洗う。ついでメタノールで充分に洗浄した後、60℃で真空加熱乾燥しフタロシアン組成物中間体の粉末を得る。

【0027】この中間体を有機溶剤で処理することによって結晶変換し、本発明のブラッグ角(2 $\theta$ ±0.2度)に特定の回折ピークを有するフタロシアン組成物を得ることができる。

【0028】例えば、フタロシアン組成物中間体の粉末1gを有機溶剤としての1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン10mlに入れ加熱攪拌する(上記粉末/有機溶剤(重量比)は、1/1～1/100である)。加熱温度は50℃～200℃、好ましくは80℃～150℃であり、加熱時間は1時間～12時間、好ましくは2時間～6時間である。加熱攪拌終了後ろ過しメタノールで洗浄し60℃で真空乾燥し本発明のフタロシアン組成物の結晶700mgを得ることができる。本処理に用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、アセトートセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、フェノール、クレゾール、アニソール、ニトロベンゼン、アセトフェノン、ベンジルアルコール、ビリジン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、キノリン、ピコリン等の非塩素系有機溶剤、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム、クロロメチルオキシラン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの塩素系有機溶剤などが挙げられる。

【0029】これらのうちケトン類及び非塩素系有機溶剤が好ましく、そのうちでも1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチル-2-ピロリドン、ビリジン、メチルエチルケトン及びジエチルケトンが好ましい。

【0030】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体の上に光導電層を設けたものである。

【0031】本発明において、光導電層は有機光導電性物質を含む層であり、有機光導電性物質の被膜、有機光導電性物質と結合剤を含む被膜等の単層型の光導電層、電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型の光導電層などがある。

【0032】上記有機光導電性物質としては、上記フタロシアン組成物が必須成分として用いられ、さらに公知のものを併用することができる。また、有機光導電性物質としては上記フタロシアン組成物に電荷を発生する有機顔料及び/又は電荷輸送性物質を併用することが好ましい。なお、上記電荷発生層にはフタロシアン組成物及び/又は電荷を発生する有機顔料が含まれ、電荷輸送層には電荷輸送性物質が含まれる。

【0033】上記電荷を発生する有機顔料としては、アゾキシベンゼン系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、ベンズイミダゾール系、多環キノ系、インジゴイド系、キナクリドン系、ベリレン系、メチン系、 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型、 $\delta$ 型、 $\epsilon$ 型、 $\chi$ 型等の各種結晶構造を有する無金属タイプ又は金属タイプのフタロシアン系などの電荷を発生することが知られている顔料が使用できる。これらの顔料は、例えば、特開昭47-37543号公報、特開昭47-37544号公報、特開昭47-18543号公報、特開昭47-18544号公報、特開昭48-43942号公報、特開昭48-70538号公報、特開昭49-1231号公報、特開昭49-105536号公報、特開昭50-75214号公報、特開昭53-44028号公報、特開昭54-17732号公報等に開示されている。

【0034】また、特開昭58-182640号公報及びヨーロッパ特許公開第92,255号公報などに開示されている $\tau$ 、 $\tau'$ 、 $\eta$ 及び $\eta'$ 型無金属フタロシアンも使用可能である。このようなもののほか、光照射により電荷担体を発生する有機顔料はいずれも使用可能である。

【0035】上記電荷輸送性物質としては、高分子化合物では、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン等が挙げられ、低分子化合物のものではフルオレノン、フルオレン、2,7-ジニトロ-9-フルオレノン、4H-インデノ(1,2,6)チオフェン-4-オン、3,7-ジニトロ-ジベンゾチオフェン-5-オキサイド、1-ブロムピレン、2-フェニルピレン、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、3-フェニルカルバゾール、3-(N-メチル-N-フェニルヒドラゾン)メチル-9-エチルカルバゾール、2-フェニルインドール、2-フェニルナフタレン、オキサジアゾール、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、1-

7

フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、p-(ジメチルアミノ)-スチルベン、2-(4-ジブロビルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)-1, 3-オキサゾール、2-(4-ジメチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1, 3-オキサゾール、2-(4-ジエチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-\*

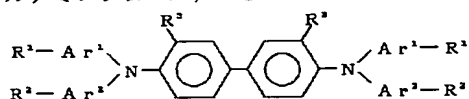
8

\* (2-フルオロフェニル)-1, 3-オキサゾール、2-(4-ジブロビルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1, 3-オキサゾール、イミダゾール、クリセン、テトラフェン、アクリデン、トリフェニルアミン、ベンジジン、これらの誘導体等がある。

【0036】電荷輸送性物質としては、特に、次の一般式【I】で表されるベンジジン誘導体が好ましい。

【0037】

【化1】



【I】

(R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を示し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のうち少なくとも一方はフルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基であり、R<sup>3</sup>は、各々独立して、水素原子又はアルキル基を示し、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、各々独立してアリール基を示す)

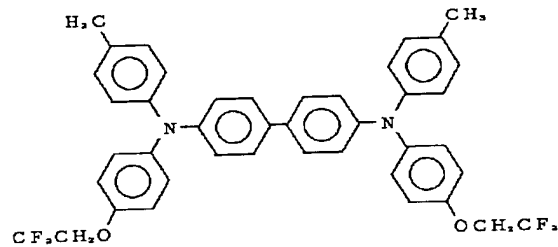
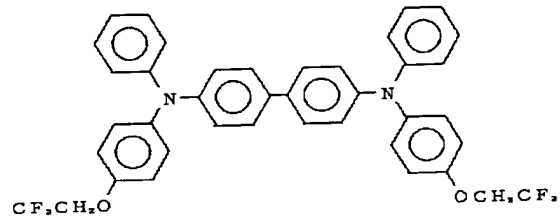
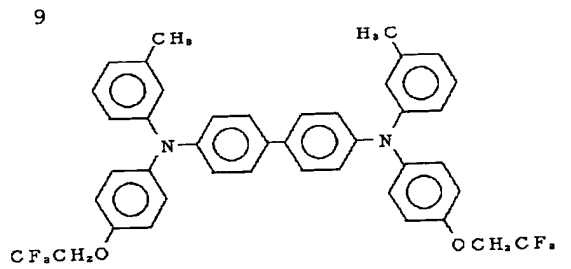
【0038】一般式【I】において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基等が挙げられ

る。フルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。フルオロアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、2, 3-ジフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、1H, 1H-ペンタフルオロプロポキシ基、ヘキサフルオロ-iso-プロポキシ基、1H, 1H-ペンタフルオロブトキシ基、2, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブトキシ基、4, 4, 4-トリフルオロブトキシ基等のフルオロアルコキシ基が挙げられる。例えば、下記のNo.1~No.6の化合物等が挙げられる。

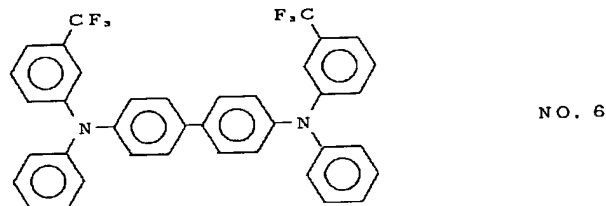
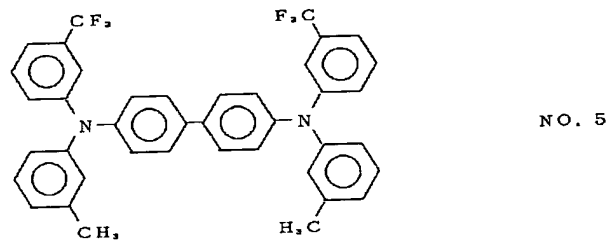
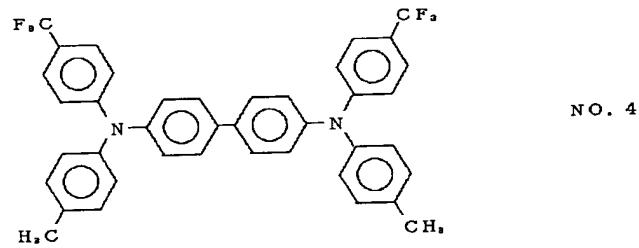
【0039】

【化2】

(6)



【化3】



【0040】上記フタロシアンニン組成物及び必要に応じて用いる電荷を発生する有機顔料（両方で前者とする）と電荷輸送性物質（後者とする）とを混合して使用する

場合（単層型の光導電層を形成する場合）は、後者／前者が重量比で10／1～2／1の割合で配合するのが好ましい。このとき、結合剤をこれらの化合物全量（前者



+後者)に対して0~500重量%、特に30~500重量%の範囲で使用するのが好ましい。これらの結合剤を使用する場合、さらに、可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0041】電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型の光導電層を形成する場合、電荷発生層中には、上記フタロシアニン組成物及び必要に応じて電荷を発生する有機顔料が含有され、結合剤をフタロシアニン組成物と有機顔料の総量に対して500重量%以下の量で含有させてもよく、また、上記した添加剤を該フタロシアニン組成物と有機顔料の総量に対して5重量%以下で添加してもよい。また、電荷輸送層には、上記した電荷輸送性物質が含有され、さらに、結合剤を電荷輸送性物質に対して500重量%以下で含有させてもよい。電荷輸送性物質が低分子量化合物の場合は、結合剤を化合物に対して50重量%以上含有させることが好ましい。

【0042】上記した場合すべてに使用し得る結合剤としては、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピラゾリン、ポリビニルピレン等が挙げられる。また、熱及び/又は光によって架橋される熱硬化型樹脂及び光硬化型樹脂も使用できる。

【0043】いずれにしても絶縁性で通常の状態で被膜を形成しうる樹脂並びに熱及び/又は光によつて硬化し被膜を形成する樹脂であれば特に制限はない。

【0044】上記添加剤としての可塑剤としては、ハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレート等が挙げられ、流動性付与剤としては、モダフロ- (モンサントケミカル社製)、アクロナール4F (バスフ社製)等が挙げられ、ピンホール抑制剤としては、ベンゾイン、ジメチルフタレート等が挙げられる。これらは適宜選択して使用され、その量も適宜決定されればよい。

【0045】本発明において導電性基材とは、導電処理した紙又はプラスチックフィルム、アルミニウムのような金属箔を積層したプラスチックフィルム、金属板等の導電体である。

【0046】本発明の電子写真感光体は、導電性基材の上に光導電層を形成したものである。光導電層の厚さは5~50 $\mu$ mが好ましい。光導電層として電荷発生層及び電荷輸送層の複合型を使用する場合、電荷発生層は好ましくは0.001~10 $\mu$ m、特に好ましくは0.2~5 $\mu$ mの厚さにする。0.001 $\mu$ m未満では、電荷発生層を均一に形成するのが困難になり、10 $\mu$ mを超え

ると、電子写真特性が低下する傾向がある。電荷輸送層の厚さは好ましくは5~50 $\mu$ m、特に好ましくは8~25 $\mu$ mである。5 $\mu$ m未満の厚さでは、初期電位が低くなり、50 $\mu$ mを超えると、感度が低下する傾向がある。

【0047】導電性基材上に、光導電性基材を形成するには、有機光導電性物質を導電性基材に蒸着する方法、有機光導電性物質及び必要に応じてその他の成分をトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶剤などに均一に溶解又は分散させて導電性基材上に塗布し、乾燥する方法などがある。塗布法としては、スピンコート法、浸漬法等を採用できる。電荷発生層及び電荷輸送層を形成する場合も同様に行うことができるが、この場合、電荷発生層と電荷輸送層は、どちらを上層としてもよく、電荷発生層を二層の電荷輸送層ではさむようにしてもよい。

【0048】本発明におけるフタロシアニン組成物をスピンコート法により塗布する場合、フタロシアニン組成物をクロロホルム、トルエン等のハロゲン化溶剤又は非極性溶剤に溶かして得た塗布液を用いて回転数500~4000rpmでスピンコーティングすることが好ましく、また、浸漬法によって塗布する場合には、フタロシアニン組成物をメタノール、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン溶剤にボールミル、超音波等を用いて分散させた塗液に導電性基板を浸漬することが好ましい。

【0049】本発明の電子写真感光体は、更に、導電性基材のすぐ上に薄い接着層又はバリア層を有していてもよく、表面に保護層を有していてもよい。

【0050】

【実施例】以下、実施例によって、本発明を詳細に説明する。

【0051】製造例1

チタニルフタロシアニン0.75g及び塩化インジウムフタロシアニン0.25gからなるフタロシアニン混合物1gを硫酸20gに溶かし室温で30分攪拌した後、これを氷水で冷却したイオン交換水1リットルに、約40分で滴下し再沈させた。さらに冷却下で1時間攪拌後、ただちに、遠心分離により沈殿物を分離し、700mgの沈殿物を得た。1回目の洗浄として、沈殿物700mgに洗浄水としてのイオン交換水120mlを加え攪拌し、次いで、遠心分離により沈殿物と洗浄水を分離除去した。同様の洗浄操作をさらに5回続けて行った。6回目の操作における分離除去した洗浄水(すなわち洗浄後の洗浄水)のpH及び伝導率を測定した(23℃)。pHの測定には、横河電機社製モデルPH51を使用した。また、伝導率の測定は、柴田科学器械工業社製モデルSC-17Aを使用した。洗浄水のpH、伝導率は、それぞ

れ、3.0~3.5、50~100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲にあった。その後、メタノール60mlで3回洗浄した後60℃で4時間真空加熱乾燥しフタロシアン組成物中間体の結晶を得た。

【0052】つぎにこの中間体1gに1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン10mlを加え、150℃で1時間加熱攪拌し、放冷ろ過後、メタノールで洗浄して60℃で4時間真空加熱乾燥し、本発明におけるフタロシアン組成物の結晶を得た。この結晶のX線回折スペクトルを図1に示した。

#### 【0053】製造例2

フタロシアン混合物1gを硫酸30gに溶かした以外は、製造例1と同様にして、フタロシアン組成物を製造した。得られた組成物のX線回折スペクトルは図1と同じであった。

#### 【0054】比較製造例1

フタロシアン混合物1gを硫酸50gに溶かした以外は、製造例1と同様にして、フタロシアン組成物を製造した。得られた組成物のX線回折スペクトルを図2に示した。

#### 【0055】比較製造例2

フタロシアン混合物1gを硫酸90gに溶かした以外は、製造例1と同様にして、フタロシアン組成物を製造した。得られた組成物のX線回折スペクトルを図2と同じであった。

#### 【0056】比較製造例3

フタロシアン混合物の代わりにチタニルフタロシアンのみを用いた以外は、製造例1と同様に製造した。得られた組成物のX線回折スペクトルを図3に示した。

#### 【0057】比較製造例4

フタロシアン混合物の代わりにチタニルフタロシアンのみを用いた以外は、比較製造例2と同様に製造した。得られた組成物のX線回折スペクトルを図3と同じであった。

#### 【0058】実施例1

製造例1で製造したフタロシアン組成物1.5g、ポリビニルブチラル樹脂エスレックBL-S（積水化学社製）0.9g、メラミン樹脂ML351W（日立化成工業社製）0.1g、エチルセロソルブ49g及びテトラヒドロフラン49gを配合し、ボールミルで分散した。得られた分散液を浸漬法によりアルミニウム板（導電性基材100mm×100mm×0.1mm）上に塗工し、140℃で1時間乾燥して厚さ0.5  $\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0059】上記のNo.4の電荷輸送性物質1.5g、ポリカーボネート樹脂ユーピロンS-3000（三菱瓦

斯化学社製）1.5g及び塩化メチレン15.5gを配合して得られた塗布液を上記基板上に浸漬法により塗工し、120℃で1時間乾燥して厚さ20  $\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。

【0060】電子写真特性（感度、残留電位、暗減衰率、光応答性）は、シンシア30HC（緑屋電気社製）により評価した。コロナ帯電方式で感光体を-650Vまで帯電させ、780nmの単色光を50ms感光体に露光し種々の特性測定を行った。上記の特性の定義は、以下の通りである。感度E50は、初期帯電電位-650Vを露光0.2秒後に半減させるのに要する780nmの単色光の照射エネルギー量であり、残留電位V<sub>r</sub>は、同波長の20mJ/m<sup>2</sup>の単色光を50ms露光し、露光0.2秒後及び0.5秒後に感光体の表面に残る電位である。暗減衰率DDRは、感光体の初期帯電電位-650Vと初期帯電後暗所1秒放置後の表面電位V（-V）を用いて（V/650）×100と定義した。光応答性T<sub>1/2</sub>は、波長780nmの20mJ/m<sup>2</sup>の単色光を50ms露光し、初期帯電電位-650Vを半減させるのに要する時間（ms）と定義した。また、繰り返し特性は、帯電-露光を1000回繰り返した後の帯電電位V1000の初期帯電電位に対する比（V<sub>0</sub>保持率）及び同様な方法で評価した暗減衰の保持率（DDR保持率）によって評価した。また、画質は画質評価機（負帯電、反転現像方法）を用いて、かぶり、黒点、白抜け、及び黒字の画像濃度を評価した。表面電位を-700V、バイアス電位を-600Vとした。黒字の画像濃度は、マクベス反射濃度計（A division of Kollmergen Corporation社製）で評価した。結果を表1に示した。

#### 【0061】実施例2

実施例1において製造例2で得られたフタロシアン組成物を用いた以外は実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表1に示した。

#### 【0062】比較例1~2

実施例1において比較製造例1~2で得られたチタニルフタロシアン組成物を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表1に示した。

#### 【0063】比較例3~4

実施例1において比較製造例3~4で得られたチタニルフタロシアンを用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表1に示した。

#### 【0064】

【表1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
電 荷 発 生 材 料		製造例 1	製造例 2	比較製造例 1	比較製造例 2	比較製造例 3	比較製造例 4
電 荷 輸 送 材 料		No. 4	No. 4	No. 4	No. 4	No. 4	No. 4
E50	(mJ/m <sup>2</sup> )	1.7	1.8	2.6	2.6	3.6	3.4
V <sub>r</sub>	(-V)	40	41	47	46	68	61
DDR	(%)	93.8	94.2	94.0	93.6	86.9	86.4
T1/2	(ms)	11.6	12.1	16.4	15.8	24.0	22.5
繰り返し	V <sub>o</sub> 保持率 (%)	91.2	90.8	72.1	69.7	63.8	62.7
特性	DDR保持率 (%)	94.5	93.6	82.9	81.4	69.1	68.2
画 質	かぶり	良好	良好	多発	多発	多発	多発
	黒点	良好	良好	多発	多発	多発	多発
	白抜け	良好	良好	多発	多発	多発	多発
	画像濃度	1.3	1.4	1.0	1.0	0.7	0.8

【0065】実施例3～4

実施例1において電荷輸送材料としてNo.4の化合物の代わりにNo.2を用いた以外は実施例1～2に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表2に示した。

【0066】比較例5～8

\*実施例1において電荷輸送材料としてNo.4の化合物の代わりにNo.2を用いた以外は、比較例1～4に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表2に示した。

【0067】

【表2】

\*

表 2

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
電 荷 発 生 材 料		製造例 1	製造例 2	比較製造例 1	比較製造例 2	比較製造例 3	比較製造例 4
電 荷 輸 送 材 料		No. 2	No. 2	No. 2	No. 2	No. 2	No. 2
E50	(mJ/m <sup>2</sup> )	1.8	1.8	2.7	2.8	3.8	3.7
V <sub>r</sub>	(-V)	44	43	51	50	71	69
DDR	(%)	93.7	93.5	93.8	93.6	87.3	86.9
T1/2	(ms)	12.5	12.7	18.6	19.0	26.1	24.8
繰り返し	V <sub>o</sub> 保持率 (%)	90.3	91.7	69.5	70.1	64.7	59.3
特性	DDR保持率 (%)	95.1	94.2	79.8	82.3	70.2	66.4
画 質	かぶり	良好	良好	多発	多発	多発	多発
	黒点	良好	良好	多発	多発	多発	多発
	白抜け	良好	良好	多発	多発	多発	多発
	画像濃度	1.4	1.4	0.9	1.0	0.7	0.7

【0068】

【発明の効果】本発明によって得られるフタロシアニン組成物を用いた電子写真感光体は、帯電性、暗減衰、感度等の電子写真特性が優れており、特に高感度であることから高速、高解像度が要求される電子写真プロセスに好適に応用することができる。

【図面の簡単な説明】

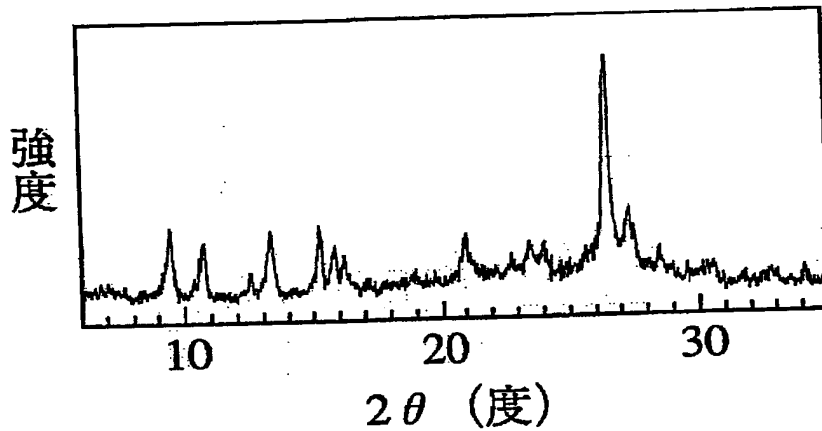
\*

\*【図1】製造例1において得られたフタロシアニン組成物のX線回折スペクトル。

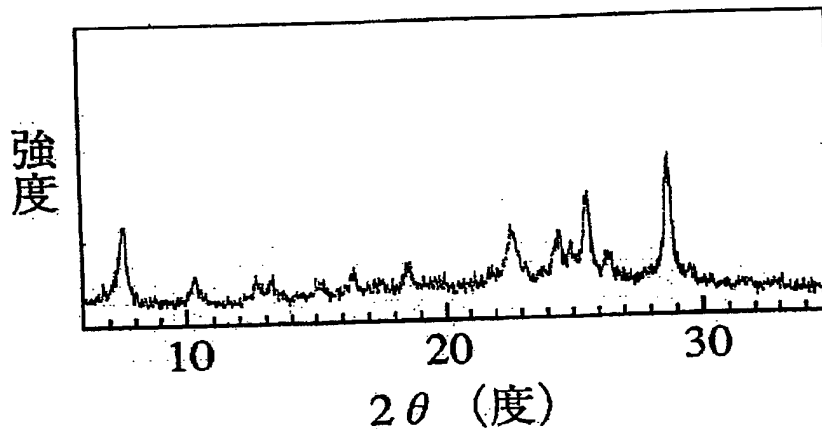
【図2】比較製造例1において得られたフタロシアニン組成物のX線回折スペクトル。

【図3】比較製造例3において得られたチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトル。

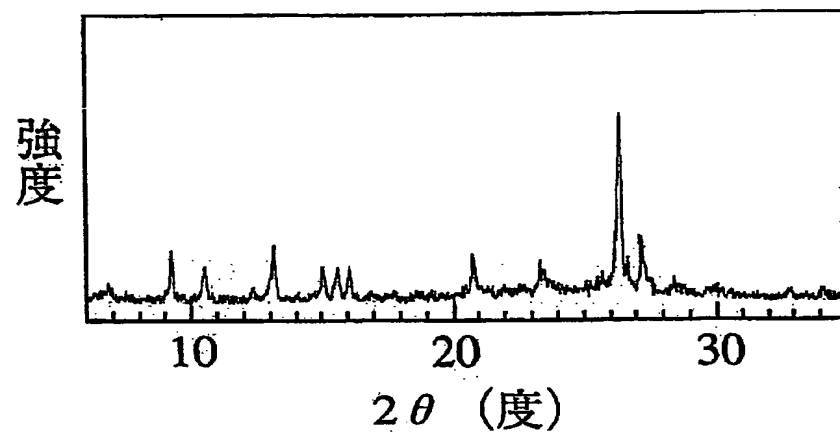
【図1】



【図2】



【図3】



This Page Blank (uspto)